

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> C08G 63/08 C08G 63/84		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2002년02월28일 10-0316615 2001년11월23일
(21) 출원번호	10-1998-0708567	(65) 공개번호	특2000-0065023
(22) 출원일자	1998년10월26일	(43) 공개일자	2000년11월06일
번역문제출일자	1998년10월26일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/06440	(87) 국제공개번호	
(86) 국제출원일자	1997년04월18일	(87) 국제공개일자	
(81) 지정국	국내특허 : 아일랜드 일본 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독 일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈		
(30) 우선권주장	08/639,198 1996년04월26일 미국(US)		
(73) 특허권자	미시간 스테이트 유니버시티 로저 월킨슨		
(72) 발명자	미국, 미시간 48824, 이스트 랜싱, 어드미니스트레이션 빌딩 238 나라얀 라마니 미국, 미시간 48864, 오케모스, 4275 코니퍼 서클 크리쉬난 모한 미국, 미시간 48864, 오케모스, 시207, 4485 케네쓰 스누크 요셉 비. 미국, 미시간 48823, 이스트 랜싱, 134 듀란드 굽타 아자이 미국, 미시간 48823, 이스트 랜싱, 544 엔.하가돈 로드 듀보이스 필립 벨기에, 비-4260 시플레트, 루에 그란데, 1 강영구		
(74) 대리인			

**심사관 : 백승준**

**(54) 지방족에스테르폴리머조성물을제조하는벌크반응성압출중합공정**

**명세서**

**기술분야**

- <1> 본 발명은 미국 농무부와의 계약 제 94341890067 에 의해 개발되었다. 미국정부는 본 발명에 대한 권리를 가진다.
- <2> 본 발명은 생분해성 물질으로 사용하기 위해 모노머 전환율과 분자량을 조절하면서 고분자량의 폴리머를 형성하도록 유기금속 중합촉매 또는 개시제, 특히 배위 결합 촉매를 사용하여 고리형 지방족 에스테르 모노머를 벌크 중합하기 위한 반응성 압출공정에 관계한다. 게다가 본 발명은 고분자량의 폴리머를 형성하기 위해서 배위 결합 촉매를 사용하여 락톤, 특히 ε-카프로락톤을 벌크 중합하기 위한 반응성 압출 공정에 관계한다. 중합 공정은 중합된 에스테르에 그래프팅될 수 있는 전분과 같은 다당류, 셀룰로오스 및 기타 폴리머와 같은 히드록실 및 아미노기 등의 작용기를 가지는 다른 성분의 존재하에서 수행될 수 있다.
- <3> 특히 본 발명은 높은 산출량으로 고분자량의 폴리(ε-카프로락톤)조성물을 제조하는 연속 압출 중합 공정에 관계한다. 본 발명은 또한 반응성 압출 공정에 의해 유도된 조성물에 관계하며, 이것은 생분해성 물질 제조에 유용하며, 특히 브랜치를 갖는 고유한 폴리머 중간체에 관계한다. 본 발명은 또한 폴리머 중합체와 다른 성분, 특히 전분의 블렌드로부터 유도된 조성물에 관계한다.

**배경기술**

- <4> ε-카프로락톤의 용액 중합은 수십년간 수많은 특허의 주제였다. 유기용매 사용과 관련된 환경에 대한 관심 고조 및 경제성은 폴리머 합성의 대안으로서 벌크중합(용매사용이 없는)을 고려하게 하였다. 게다가, 벌크중합은 압출기에서 수행될 수 있어서 연속공정이 될 수 있다. 폴리스티렌과 나일론은 압출기에서 중합시켜 상업적으로 제조된다. 압출기 스크류 구성과 중합 메카니즘을 기초한 중합에 관하여 수많은 특허가 있다. 이러한 폴리머의 압출에 다양한 중합 메카니즘이 관련되므로 공정계획 및 스크류 구성이 매우 다양하다. 압출기 스크류 구성은 수율, 분자량, 분자량 분포 및 제품 생산율에 영향을 미친다.
- <5> 반응성 압출은 중합, 그래프팅, 브랜칭 및 기능화를 포함한 다양한 반응을 수행하는 폴리머 가공

의 또다른 방법이다. 반응성 압출 중합은 압출기에서 이용가능한 체류시간내에 액체/고체 모노머 또는 프리-폴리머를 중합시켜 고분자량의 용융물을 형성하는 것이다.

<6> 공지기술은 압출기가 메틸메타크릴레이트, 스티렌, 락탐 및 락티드와 같은 모노머의 벌크중합에 사용될 수 있음을 보여준다(Michaeli, W, J of Appl Polymer Sci, 48: 871-886(1993); Key, H., J.of Appl, Polymer Sci. 52:1249-1262(1994); 미국특허 제 5,412,005 호). 분자량의 조절 및 높은 산출량이 실현될 때 벌크 중합 반응기로서 압출기를 사용하면 경제적으로 이득이된다. 이것은 중합을 완료시키는데 필요한 체류 시간에 제한을 두는데, 이상적으로는 5분 미만이어야 한다.

<7> 배워 결합 촉매를 사용한  $\epsilon$ -카프로락톤의 벌크중합이 ACS Symposium Ser. 59, 152-164(1997)(Young)에 발표된다. 폴리카프로락톤, 전분 및 그래프팅된 전분-g-폴리카프로락톤의 상용화된 블렌드를 제공하기 위해서 전분의 존재하에서 압출기에서  $\epsilon$ -카프로락톤을 벌크중합하는 방법이 미국특허 출원 08/400,979(Narayan)에 기술된다. EP 626406 는 6 내지 15분의 체류시간에서 35,000 내지 66,000의 수평균 분자량(Mn)의 저분자량 폴리카프로락톤 폴리머의 제조를 발표한다. 더높은 분자량은 필름 가공성을 향상시키며 성질을 개선시킨다. 게다가, 15분의 체류시간은 공정을 비경제적이 되게한다.

<8> 스티렌, 메틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트 및 부틸아크릴레이트를 포함한 다양한 모노머로부터 제조되며 약 50중량%의 전분을 함유하는 전분 그래프트 공중합체가 용액 중합에 의해 제조되는데, 전분의 그래프팅은 스티렌의 경우에 복사에너지에 의해, 다른 모노머의 경우에 세륨이온에 의해 개시된다(Polymer Engineering and Science, 17(5), 311 (1977), Bagley, Fanta), 이러한 조성물은 호모폴리머 가 소재 첨가없이 직접 압출되어서 유용한 제품을 생성한다. 그러나, 중합 반응 시간은 수시간이다. 전분-아크릴아미드 공중합체가 용액에서  $Ce^{+4}$  개시 그래프팅 반응에 의해 제조된다(J. Macromol. Sci.-Chem. A22(4), 415(1986), Pledger, Young). 전분상에서 에틸렌옥사이드의 음이온 중합반응이 보고된다(Journal of Polymer Science. A-1, 7, 1815(1969), Tahan, Zilkha). 비닐계 모노머 또는 폴리머의 존재하에서 압출기 내부의 전단에 의해 발생된 전분 마크로라디칼을 사용하여 전분 그래프트 공중합체를 반응성 압출시키는 방법이 Chinnaswamy 와 Hanna에 의해 연구되었다(Starch/Stärke, 43(10), P.396(1991)).

<9> 생분해성 플라스틱을 저렴하게 제조하고 가공하는 방법은 매우 중요한데, 그 이유는 이들이 상업성과 경쟁성을 갖기 때문이다. 반응성 압출은 고분자량의 생분해성 플라스틱 제조를 위해 용매없이 고리형 에스테르 모노머를 중합시키는 중요한 방법이다. 따라서, 지방족 에스테르 폴리머를 경제적으로 제조하기 위해서 개선된 벌크 중합 공정이 필요하다. 개선된 성질과 가공성을 가지는 폴리머 조성물도 중요하다.

#### <10> 목적

<11> 그러므로 100,000이상의 수평균 분자량(Mn)을 갖는 고분자량의 폴리머를 형성하기 위해서 배워 결합 촉매를 사용하여 고리형 에스테르 모노머, 특히 락톤모노머를 벌크 중합하는 공정을 제공하는 것이 본 발명의 목적이다. 특히, 알루미늄 알콕사이드와 같은 개시제와 촉매를 사용하여 배워 결합 메카니즘을 통해  $\epsilon$ -카프로락톤 모노머를 중합하는 압출 공정을 제공하는 것이 본 발명의 목적이다. 본 발명의 또다른 목적은 배워 결합 촉매를 사용하여 락톤 모노머 중합공정이 히드록실 및 아미노기와 같은 작용기를 갖는 다른 보조성분의 존재하에서 수행됨을 특징을 갖는 공정을 제공하는 것이다. 이들 보조성분으로는 전분과 같은 다당류, 셀룰로오스 및 기타 폴리머가 있다. 게다가, 이들 보조성분, 특히 전분이 중합된  $\epsilon$ -카프로락톤에 그래프팅될 수 있음을 특징으로 하는 공정을 제공하는 것이 본 발명의 목적이다. 또한, 본 발명은 반응성 압출 중합 공정에 관계하며, 고유한 폴리머 중간체, 특히 브랜치를 갖는 폴리락톤 중간체에 관계한다. 또한, 본 발명은 폴리머수지, 특히 생분해성 물건, 더더욱 생분해성 필름 제조에 유용한 폴리락톤 중간체와 다른 성분, 특히 전분의 블렌드로부터 유도된 조성들에 관계한다.

#### **발명의 상세한 설명**

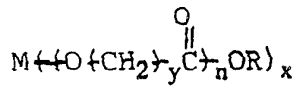
<12> 본 발명은 100,000이상의 수평균 분자량(Mn)의 지방족 폴리에스테르 폴리머형성 공정에 관계하는 것으로서, 다음 단계를 포함한다: (i) 100ppm 미만의 물을 함유하고 0.5mg KOH/g 미만, 특히 0.2mg KOH/g의 산가를 가지며, 4내지 24개의 탄소원자를 함유한 고리형 지방족 에스테르 모노머인 지방족 에스테르 성분과 유기금속 중합 작용제를 포함하는 반응혼합물을 에스테르 모노머에 대한 용매없이 압출기에 도입하고; (ii) 80 내지 240℃의 온도에서 반응 혼합물을 압출하여 지방족 폴리에스테르 폴리머 중간체를 형성하는 단계.

<13> 본 발명은 다음 단계를 포함하는 지방족 폴리에스테르 폴리머 형성공정에 관계한다: ( i ) 100ppm 미만의 물을 함유하며, 4 내지 24개의 탄소원자 함유 지방족 에스테르 모노머인 지방족 에스테르 성분, 다당류와 같은 히드록실 또는 아미노기를 포함한 제 2 성분 및 유기금속 중합작용제를 포함하는 반응혼합물을 에스테르 모노머에 대한 용매없이 압출기에 도입하고; (ii) 80 내지 240℃의 온도에서 반응 혼합물을 압출시켜 지방족 폴리에스테르 폴리머 중간체를 형성하는 단계,

<14> 본 발명은 100,000이상의 수평균 분자량(Mn)의 지방족 폴리에스테르 폴리머형성 공정에 관계하는 것으로서, 다음 단계를 포함한다: (i) 100ppm 미만의 물을 함유하고 0.5mg KOH/g 미만, 특히 0.2mg KOH/g의 산가를 가지며, 4내지 24개의 탄소원자를 함유한 고리형 지방족 에스테르 모노머인 지방족 에스테르 성분과 유기금속 중합 작용제를 포함하는 반응혼합물을 에스테르 모노머에 대한 용매없이 압출기에 도입하고; (ii) 80 내지 240℃의 온도에서 반응 혼합물을 압출하여 지방족 폴리에스테르 폴리머 중간체를 형성하고; 다른 폴리머, 충전제 및 가소제에서 선택된 추가 성분을 지방족 폴리에스테르 중간체와 혼합하는 단계, 압출 혼합은 하류에서 수행된다.

<15> 또한, 본 발명은 4 내지 24개의 탄소원자를 함유한 고리형 지방족 에스테르와 유기금속 중합 작용제의 중합반응 생성물을 포함하는 무수 지방족 폴리에스테르 폴리머 중간체에 관계한다.

<16> 게다가, 본 발명은 다음 구조식을 가지는 무수 폴리머 중간체에 관계한다:



<18> 여기서 M은 주석, 티타늄, 리튬, 아연, 알루미늄, 지르코늄, 사마륨 또는 이의 혼합물에서 선택된 금속종이고; y는 3 내지 23이고 x는 M에 부착된 팔의 개수를 나타내는 1 내지 4의 정수이며; n은 1 내지 2000이며 각 팔(x)에 대해서 상이할 수 있는 중합도이며; R은 수소, 1 내지 6개의 탄소원자를 함유한 알킬 또는 치환 알킬에서 선택된다.

<19> 유기금속 중합촉매를 사용하여 전분에 폴리(ε-카프로락톤)를 그래프팅 시키는 것은 미국특허출원 08/400,000(1995. 3. 8)의 주제이다.

<20> 특히, 본 발명은 유기금속 중합작용제를 사용하여 4 내지 24개의 탄소원자를 함유한 적당한 모노머, 올리고머 또는 지방족 에스테르를 개환 중합시켜 고분자량의 락톤 폴리머를 합성하는 공정에 관계하는 것으로서, 중합반응이 모노머에 대한 용매없이 수행되며 압출기가 중합에 사용되며 중합 작용제가 배위 결합 메카니즘에 의해 기능을 함을 특징으로 한다. 특히 본 발명은 알킬 알루미늄에서 유도될 수 있는 알루미늄 알콕사이드와 같은 개시제 및 촉매를 사용하여 고분자량의 폴리(ε-카프로락톤)를 합성하는 반응성 압출공정에 관계하며, 수평균분자량(Mn)이 100,000 이상임을 특징으로 한다.

<21> 모노머에 소량의 물과 유리산의 존재는 반응성 압출 중합 반응에 영향을 준다. 그러므로, 반응 혼합물의 지방족 에스테르 성분이 100ppm 미만의 물을 함유하는 것이 중요하다. 본 발명의 선호되는 구체예에서 반응 혼합물의 지방족 에스테르 성분은 0.5mg KOH/g 미만, 특히 0.2mg KOH/g 미만의 산가를 가진다. 모노머는 도 7에 도시된 분자채를 사용하여 건조된다. 도 7은 모노머 건조시스템(10)을 보여준다. 질소가 N<sub>2</sub> 입구(11)를 통해 시스템에 제공되고 N<sub>2</sub> 출구(12)를 통해 제거된다. 축축한 모노머(13)는 제 1 탱크(14)에 유지되고 라인(15)과 연동 펌프(16)를 통해 분자채(19)가 충전된 평행한 칼럼(17, 18)에 공급된다. 입구밸브(20, 21)가 T-파이프(22)를 칼럼(17, 18)에 제공된다. 출구밸브(23, 24)는 라인(26)을 향하는 T-파이프(25)에 제공된다. 건조 모노머(27)는 제 2 탱크(28)에 유지된다. 재순환 라인(29)이 제공되어서 탱크(28)에 범람하는 것을 방지한다. 작동시 칼럼(17, 18)은 교대로 작동하여서 모노머(13)로부터 물을 제거한다. 분자채(19)는 칼럼(17, 18)을 가열하고 불활성 가스 흐름으로의 라인(32, 33)에 있는 밸브(30, 31)를 개방함으로써 재생되며, 이때 밸브(20, 23, 21, 24)는 폐쇄된다. 선호되는 분자채는 Grace Divison(Baltimore, MD)에 의해 제조된 타입 3A 또는 4A이다.

<22> 더욱이, 본 발명은 히드록실 또는 아미노기를 갖는 보조 2차 성분의 존재하에서 유기 금속 중합 작용제를 사용하여 4 내지 24 개의 탄소원자를 함유한 적당한 모노머를 개환 중합시켜서 락톤 폴리머를 합성하는 공정에 관계하며, 중합반응이 모노머에 대한 용매 없이 수행되며 압출기가 중합 반응에 사용되며 중합 작용제가 배위 결합에 의해 기능을 함을 특징으로 한다. 특히, 본 발명은 히드록실 또는 아미노기를 갖는 폴리머와 다당류와 같은 제 2 성분의 존재하에서 알킬 알루미늄에서 유도될 수 있는 알루미늄 알콕사이드와 같은 개시제 및 촉매를 사용하여 폴리(ε-카프로락톤)를 합성하는 반응성 압출 공정에 관계한다. 추가로, 이러한 제 2 성분은 락톤 폴리머에 그래프팅될 수 있으며 이들 그래프팅된 폴리머는 현장에서 생성되거나 별도로 합성된다.

<23> 마지막으로, 본 발명은 상기 배위 결합 중합 공정에 의해 유도되며 폴리머수지, 특히 생분해성 물건, 더더욱 생분해성 필름 제조에 유용하며 제 2 성분과 블렌딩 또는 그래프팅되는 폴리락톤에 기초한 생분해성 조성물에 관계한다. 앞서 언급된 신규한 공정에 의해 유도된 생분해성 조성물은 그대로 사용되거나 충전재, 첨가제 및 기타 폴리머와 같은 다른 성분과 후속으로 혼합될 수 있다. 특히, 본 발명은 앞서 언급된 중합 공정에 의해 유도된 폴리(ε-카프로락톤)에 기초한 생분해성 조성물에 관계한다. 특히, 본 발명은 앞서 언급된 중합 공정에 의해 유도된 폴리(ε-카프로락톤)와 충전재, 가소제, 첨가제 및 다른 폴리머에서 선택된 다른 성분의 혼합물에 관계하며, 다른 성분은 전분, 변성전분, 전분-폴리카프로락톤 그래프트 폴리머, 말레산무수물과 폴리카프로락톤의 공중합체, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 폴리비닐알콜, 에틸렌-비닐 알콜 공중합체, 폴리락티드, 유기 퍼옥사이드, 또는 퍼옥사이드와 말레산무수물의 혼합물에서 선택된다.

<24> 본 발명은 용매가 없이 유기금속 중합 작용제를 사용하여 4 내지 24개의 탄소원자함유 모노머를 개환 중합시켜서 고분자량의 락톤 폴리머를 합성하는 공정에 관계한다. 용매없이 ε-카프로락톤은 벌크중합하고 전분을 폴리머 체인에 그래프팅 시키는 것은 이전 특허출원(미국특허출원 08/400,979, Narayan)의 주제이다. 펠렛, 필름 등의 생분해성 물건으로 사용하기에 적합한 고분자량의 폴리머를 제조하는 신규한 압출공정 개발은 중합반응에 좋다.

<25> 모노머의 양호한 전환과 높은 생산속도로 고분자량의 폴리머를 생성하는 방법을 개발하는 것을 어렵게 하는 반응론, 열전달 및 확산이 벌크중합공정에서 존재한다. 압출기는 다양한 흐름 패턴, 체류 시간 분포 및 전단 효과를 제공하도록 조절될 수 있기 때문에 이상적이며, 이들은 중합과 폴리머 품질에 영향을 준다. 제2성분의 존재하에서 ε-카프로락톤의 벌크중합은 적당한 공정조건을 사용함으로써 압출기에서 수행된다.

<26> 폴리(ε-카프로락톤)합성과 전분 또는 다른 성분과의 공중합 반응에 대한 다양한 합성 경로가 Narayan의 미국출원 08/400,979에 제시된다.

<27> (I) 루이스 산 촉매(주석 옥토에이트 사용)

<28> (II) 금속 알콕사이드(알루미늄 이소프로폭사이드 사용)

<29> (a) 단일중합반응

<30> (b) 전분의 수산기와 Al(OiPr)<sub>3</sub>간의 교환반응

- <31> (c) 개환 중합하여 폴리카프로락톤 그래프트 전분 형성
- <32> (Ⅲ) 현장에서 발생된 금속 알콕사이드(트리에틸 암모늄 사용)
- <33> (a) 전분과 결합반응을 통해서 현장에서 알콕사이드를 발생시킴으로써 개시제 제조
- <34> (b) 개관 중합시켜서 폴리카프로락톤 그래프트 전분 형성
- <35> 반응성 압출 중합을 일으키는 선호되는 경로는 금속알킬과 제 2 성분 수산기의 반응에 의해 발생 되거나 제조된대로 사용되는 금속 알콕사이드를 사용하는 II 및 III 이다.
- <36> 본 발명의 조성물 유도 공정에 사용되는 반응 혼합물 성분은 다음을 포함한다.
- <37> (I) 유도된 지방족 폴리에스테르에 그래프팅될 수 있는 수산기 또는 아미노기를 가지는 기질, 특히 2중량% 미만의 수분함량을 가지게 건조되며 가소화, 용해, 과립화 또는 화학적으로나 물리적으로 변성되며 반응 혼합물에서 다당류와 모노머총량의 1 내지 95중량%인 알파-D-글루코피라노실 단위의 직쇄형 및 측쇄형 폴리머로 구성된 다당류,
- <38> (II) 중합되어 고분자량의 폴리머를 형성하며 4 내지 24개의 탄소원자를 함유하며 50ppm 미만의 물을 포함하며 반응 혼합물에서 I 과 II 의 총량의 5 내지 100중량%인 락톤, 락티드, 글리코시드 또는 이의 혼합물과 같은 중합가능한 고리형 에스테르 모노머,
- <39> (III) 모노머의 중합을 개시 또는 촉진시키며 반응 혼합물 총량의 0.001 내지 5중량%인 루이스산 촉매, 금속알킬, 금속 알콕사이드 또는 혼합물과 같은 중합 작용제(촉매 또는 개시제)
- <40> (IV) 가공온도보다 훨씬더 높은 비등점을 가지며 반응 혼합물 총량의 0.1 내지 30중량%이며 OH, -NH 및 -NH<sub>2</sub>와 같은 극성기를 갖는 물 이외의 모노머형 또는 폴리머형 가소제 등의 보조첨가제.
- <41> 본 발명에 적용가능한 다당류는 지방족 폴리에스테르 체인의 그래프팅을 위한 자리로서 수산기를 갖는다. 본 발명에서 사용되는 적당한 작용기를 포함한 반응성 기질인 분산상은 전분형 다당류이다. 이러한 전분원은 쌀, 옥수수, 감자, 타피오카, 밀, 오트등이다. 물리적 및 화학적 변성된 전분과 변성되거나 소수성일수 있는 고아밀로오스 전분 역시 본 발명의 범위내에 있다. 이러한 재료로는 아밀로펙틴, 아밀로오스, 전분, 0.5 내지 3의 치환도를 가지는 아밀로오스 에스테르, 0.1 내지 3의 치환도를 가지는 히드록시알킬 전분이 있다. 이들은 수산기 또는 아미노기가 고리형 에스테르 모노머와의 반응에 이용될 수 있는 한 과립형, 가소화, 용해 또는 물리적이나 화학적으로 변성된 형태일 수 있다.
- <42> "활성화된 전분"을 형성하기 위해서 미국특허출원 08/400,979(Narayan)에 기술된 금속 알킬 중합 개시제, 특히 알킬알루미늄과의 반응에 의해 변성된 전분과 같은 다당류 역시 본 발명의 범위내에 있다. 이러한 성분은 하류에서 첨가되거나 공급물과 사전혼합되어서 다당류와 지방족 폴리에스테르의 그래프트 폴리머를 생성시킨다.
- <43> 과립형, 가소화, 용해 또는 물리적이나 화학적으로 변성된 형태로 전분이 옥수수, 밀, 감자에서 유도된다. 반응 혼합물에서 이러한 전분의 양은 반응혼합물의 전분과 모노머 총량의 0 내지 95중량%이다.
- <44> 중합가능한 고리형 에스테르 모노머의 양과 종류의 선택은 생분해성, 상용성, 분자량, 용융점도, 기계적 성질, 가공성, 소수성 및 비용에 기초한다. 가장 중요한 것은 생분해성, 소수성, 용융 점도, 기계적 성질 및 상용성이다.
- <45> 본 발명에서 선택된 고리형 에스테르 모노머는  $\epsilon$ -카프로락톤,  $\delta$ -발레로락톤,  $\beta$ -프로피오락톤과 같은 치환안된 락톤,  $\beta$ -부티로락톤,  $\beta$ -발레로락톤과 같은 치환된 락톤, 락티드, 아디프산 무수물과 같은 글리콜리드 고리형 무수물, 및 고리형 카보네이트이다. 선호되는 중합가능한 모노머는  $\epsilon$ -카프로락톤과 락티드 이성질체이다. 반응혼합물에서 전분과 모노머 총량의 5-100%의 양으로  $\epsilon$ -카프로락톤이 가장 선호된다.
- <46> 중합되어 고분자량의 폴리머를 형성하는 지방족 에스테르 모노머는 100ppm미만의 물을 포함하여 0.5mg KOH/g 미만, 특히 0.2mg KOH/g의 산가를 가진다. 반응 혼합물에 물과 유리산의 존재는 반응속도에 악영향을 미쳐서 모노머의 폴리머로의 전환율을 낮추기 때문에 반응성 압출 중합에 의한 고분자량의 폴리 카프로락톤 폴리머 합성에 특히 중요하다. 이들 불순물은 중합 촉매 또는 진행 화학종과 상호작용하여서 전체 중합속도를 떨어뜨린다. 모노머가 100ppm 이상의 물을 포함하는 경우에 당해분야에서 공지된 건조 기술을 사용하여 필요한 물함량이 달성될 수 있으며, 분자체(물리적 방법) 또는 수소화칼슘(화학적 방법)이 선호된다. 반응물에 남아있는 유리산의 양은 이용가능한 모노머의 순도에 따라 다양하다.
- <47> 선택된 모노머의 중합을 수행하는데 두가지 범주의 촉매/개시제가 사용된다; 첫번째는 Ti, Zn 및 Sn 염, 특히 주석 옥토에이트(주석 2-에틸헥사노에이트)와 같은 루이스 산 촉매이며 두 번째는 티타늄 테트라부톡사이드, 알루미늄 트리-세컨더리 부톡사이드와 같은 금속 알콕사이드이다. 금속 알콕사이드는 전 분의 수산기 또는 다른 작용기와 금속알킬의 결합에 의해 현장에서 발생될 수 있다. 금속 알콕사이드는  $M(OR)_x$ 으로 표현되며 M은 Al, Ti, Zn, Zr, Sn등이며 x는 1 내지 4이다. 금속 알킬은  $M(Alk)_2$ 으로 표현되며 Alk는 1 내지 18개의 탄소원자를 갖는 직쇄형 또는 측쇄형, 치환 또는 비치환형 알킬 라디칼이다. 금속 알콕사이드 및 금속 알킬의 다이머, 트리머, 테트라머, 킬레이트 및 착물이 유기금속 중합 작용제로서 포함된다. 트리에틸 알루미늄 또는 디-이소부틸 알루미늄 하이드라이드 및 이의 혼합물을 사용하여 현장에서 발생된 알콕사이드, 알루미늄 이소프로폭사이드, 알루미늄 트리-세컨더리 부톡사이드가  $\epsilon$ -카프로락톤 모노머의 벌크 중합용으로 선호되는 개시제이다. 이러한 중합 개시제/촉매의 양은 반응혼합물의 0.001중량%이상이다.
- <48> 보조가소제(IV)는 당해분야에서 공지된다. 전형적인 가소제는 물, 2가 알콜, 3가 알콜, 다가 알콜 및 이들의 유도체이다. 예컨대 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 글리세롤, 글리세롤 에스테르, 에리트리톨, 펜타에리트리톨, 소비톨; 폴리글리세롤 및 폴리글리세롤 에스테르와 같은 고분자량의 가소제가 있다. 글리세롤 에스테르는 글리세롤 모노아세테이트, 디아세테이트 및 트리아세테이트를 포함한다. 본



발명에서 선호되는 가소제는 압출기에서 가공온도보다 충분히 높은 비등점을 가지며 열적으로 안정한 것이다. 선호되는 가소제는 글리세롤, 글리세롤 에스테르, 소비톨 및 이의 혼합물이다. 가소제의 양은 반응 혼합물 총량의 1 내지 30중량%이다.

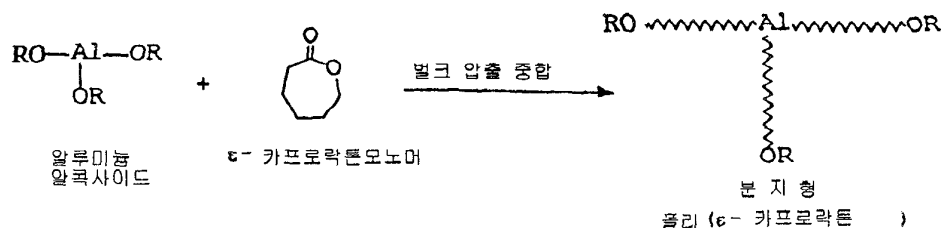
<49> 압출기(10)가 도 1에 도시된다. 적절한 반응 혼합물(성분 I, II, 및 IV)이 실온 및 질소대기 하에서 용기(11)에서 사전 혼합되고 2-20 lb/hr의 공급속도, 20-300rpm, 특히 30-150rpm의 압출기 스크루 속도, 80°C 이상의 압출 온도에서 트윈스크루(13A) 압출기(13)의 공급지대(12)로 도입되며, 압출기(13)에 질소가스가 도입된다. 반응혼합물은 필요한 공급속도로 펌프(14)에 의해 도입된다. 적절한 중합 작용제(성분 III)가 별도로 공급지대에 도입된다. 혹은 두 개의 공급 스트림이 프리-믹서에서 혼합된 후 공급지대(12)에 도입될 수 있다. 전분과 같은 제 2 보조성분이 하류에(공급지대(12)로부터 멀리) 첨가되거나 공급물과 혼합되어서 전분이 폴리에스테르에 그래프팅된 지방족 폴리에스테르 중간체를 형성한다. "활성화된 전분"을 형성하기 위해서 미국특허출원 08/400,979(Narayan)에 기술된 금속 알킬중합 개시제, 특히 알킬 알루미늄과의 반응에 의해 변성된 전분이 제 2 성분의 예이다. 압출기(13)는 통기구(16)에서 통기되어서 진공 펌프에 의해 휘발물, 특히 미전환 모노머를 제거한다. 제거된 모노머는 공정 루우프에 재순환될 수 있다. 폴리머 생성물(100)을 압출시키는데 다이(17)가 사용된다. 공급지대(12)로부터 하류에 가소제, 충전제, 반응 종결제 등의 보조첨가제 공급지대(18)가 제공될 수 있다. 선택된 첨가제는 미전환 모노머와 반응하여서 그래프트 폴리머를 형성할 수 있다. 이러한 첨가제의 예는 미국특허출원 08/400,979(Narayan)에 발표된대로 처리된 전분으로서 미전환 모노머의 중합을 개시시켜 그래프트 폴리머를 형성시킨다. 중합지대의 끝에 진행되는 화학종을 종결시켜서 고온에서 분해를 방지하는 아세트산, 아세트산 무수물과 같은 중합 종결제출 화학양론적인 양으로 첨가하는 것이 좋다. 보조 첨가될 수 있는 다른 블렌드 폴리머가 폴리머-폴리머 혼합지대에서 하류에 첨가될 수 있다.

<50> 압출기(13)는 최대 12분의 체류시간과 80°C 이상의 중합온도로 설정된다. 중합 및 혼합은 각각 적절한 체류시간 및 온도를 갖는 두 개의 별도의 압출기/반응기/믹서에서 수행된다. 예컨대 프리-믹스/압출기가 저분자량의 폴리카프로락톤 폴리머 유도에 사용되며 이후에 더 많은 모노머를 첨가하여 압출기를 따라 공급되어서 고분자량의 폴리머로의 전환을 완료한다. 모노머의 완전 전환, 고분자량, 효과적인 반응속도, 분자량조절을 위해서 압출기 스크루 구성의 선택이 중요하다. 예컨대 압출기에서 고전단 지대의 사용은 나일론 중합의 경우에 분자량 조절에 이득이 된다. 그러나 ε-카프로락톤 중합의 경우에 고전단 공정은 부반응을 일으키는 열을 방사하므로 분자량이 줄어든다.

<51> 수많은 스크루(13A) 구성이 반응성 압출 공정에 사용된다. 트윈 스크루(13A) 압출기는 스크루 요소(20)와 반축 블록(22)으로 구성된다. 스크루 요소(20)의 주기능을 용융물로 전달된다. 스크루 요소(20)는 단일 날개형 또는 양날개형이며 X/Y로서 표현되며, X는 스크루 요소(20)는 단일 날개형 또는 양날개형이며 X/Y로서 표현되며, X는 스크루 요소(20)의 피치(밀리미터)이며 Y는 요소(20)의 축방향 길이(mm)이다. 또한, 스크루 요소는 역전 날개형이며 X/Y LH로 표현된다. 반축 블록(22)은 고전단 혼합을 제공하며 스크루 요소(20)보다 작은 전달 용량을 보인다. 이들은 KB X/Y/Z로 표현되는데, X는 반축블록(22)의 엇갈림 각도이며 Y는 반축 블록(22)의 수이며 Z는 피치(mm)이다. 또한 이들은 반대로 엇갈릴 수 있으며 KB X/Y/Z LH로 표현된다. 스크루요소(20)와 반축블록(22)이 도 5 및 도 6에 도시된다. 도 5(실시예 3)는 최소의 후방 혼합으로 근-폴로그 흐름 조건을 보장하는 스크루요소(20)(도 2)로 구성된 스크루(13)를 보여준다. 도 6(실시예 4)은 반축블록(22)과 스크루요소(20)의 사용에 의해 반응기에서 고전단을 일으키는 별도의 혼합지대를 갖는 스크루(13A)를 보여준다. 후자의 경우에 조성물이 전단 및 열유도 후방 반응을 받기 때문에 분자량 조절이 어렵다. 도 2의 스크루(21)의 경우에 저전단 고정인 높은 수율로 고분자량의 생성물이 수득될 수 있게한다.

<52> 위에서 개략된 공정이 사용되어서 펠렛, 필름, 쉬이트, 주조물, 발포물 및 락톤 모노머, 특히 ε-카프로락톤 모노머에서 제조되는 섬유와 같은 생분해성 폴리머 조성물이 유도된다. 다이에서 나온 반응성 압출된 폴리머(100)(도 1)는 생분해성 조성물이다. 본 발명의 조성물은 반응성 압출된 폴리(ε-카프로락톤)폴리머(100)(도 1)와 다른 폴리머, 가소제 및 충전제의 블렌드를 포함한다.

<53> 다음 반응식은 압출기에서 배위 결합 메카니즘을 통해 ε-카프로락톤 모노머의 벌크중합에 의해 유도되며 중합 작용제에 따라서 최대 4개의 팔(금속에 달려있음)을 갖는 분지형 폴리(ε-카프로락톤)구조의 발생을 보여준다.



<55> 브랜치형 폴리머로 인하여 높은 용융점도와 양호한 가공 특성을 갖는 고분자량의 조성물이 쉽게 합성된다.

<56> 폴리(ε-카프로락톤)폴리머(100)는 구매가능한 선형 폴리카프로락톤 폴리머에 비교되는 고유한 브랜치형 폴리머 중간체이다. 이것은 고밀도 폴리에틸렌(선형)에 대한 저밀도 폴리에틸렌(브랜치형)의 경우와 유사하다. 사용된 알루미늄 알콕사이드 중합 작용제의 모든 분자가 Si원자에 결합된 폴리머 체인의 팔을 최대 3개 발생시켜서 브랜치형 폴리(ε-카프로락톤)를 생성시킨다. 이러한 폴리카프로락톤 중간체를 사용하여 불로우 몰딩된 필름 조성물(실시예 10)의 기계적 성질은 구매가능한 선형 폴리카프로락톤 폴리머(실시예 11) 함유 유사한 조성물에 비해서 상이한 항복강도 신장률, 인열 및 닥트충격강도를 보인다.

<57> 이러한 폴리(ε-카프로락톤)브랜치형 폴리머 조성물로된 생분해성 필름 및 백은 ε-카프로락톤 모노머와 적당한 반응물에서 시작하여 압출기(13)로부터 직접 압출시켜 제조될 수 있다.

- <58> 더욱이, 반응성 압출된 브랜치형 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤)중간체(100)(도 1)와 다른 폴리머, 가소제 및 충전재의 블렌드가 본 발명의 범위내에서 포함된다. 개환중합에 의해 수득된 지방족 폴리에스테르를 사용하는 블렌드 조성물은 다음을 포함한다:
- <59> (A) 조성물의 0.1 내지 90중량%의 미국특허출원 08/400, 979(Narayan)에 따라 합성된 지방족 폴리에스테르-그래프팅된 전분, 전분은 과립형, 가소화, 용해 또는 물리적으로나 화학적으로 변성된 형태이며 지방족 폴리에스테르는 치환형 또는 비치환형인 락톤, 락티드 및 글리콜리드의 폴리머 및 공중합체이다.
- <60> (B) 락톤, 락티드, 글리콜리드에 기초한 폴리머, 폴리오르쏘에스테르, 히드록시부티레이트 및 히드록시발레레이트의 폴리머 및 공중합체, 폴리(알켄 d-타르트레이트), 폴리비닐알콜, 폴리비닐아세테이트, 에틸렌비닐알콜 공중합체, 에틸렌비닐아세테이트 공중합체와 같은 비닐계 폴리머, 폴리아디프산 무수물과 같은 폴리무수물, 폴리카보네이트, 단백질, 과립형, 가소화, 용해 또는 화학적 물리적 변성된 셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스부티레이트, 셀룰로오스 프로피로 네이트, 리그노셀룰로오스, 전분, 전분 에스테르 및 아밀로오스 에스테르와 같은 다당류, 카프로락톤과 카프로락톤에 기초한 코폴리에스테르 아미드, 폴리올레핀, 폴리우레탄 및 이의 혼합물. 이들은 소수성, 변성될 수 있으며 브랜치형, 가교결합형, 공중합형, 기능성, 표면변성이 될 수 있다. 브랜치화 또는 가교결합은 퍼옥사이드 개시에 의해 수행될 수 있다; 공중합체는 락톤, 락티드 및 글리콜리드의 공중합체와 말레인 무수물, 스테아르산 무수물, 에틸렌 옥사이드, 지방족 및 방향족 이소시아네이트, 및 아크릴산과 같은 다양한 기능성 모노머로 치환될 수 있는 락톤, 락티드 및 글리콜리드의 그래프트 공중합체를 포함하며, 기능성 모노머의 그래프팅은 압출기에서 퍼옥사이드 개시 그래프팅에 의해 수행될 수 있으며, 그래프팅되는 모노머의 양은 주폴리머에 대해서 0.1%이상이다; 불포화기, 이소시아네이트기와 같은 적당한 작용기로 락톤, 락티드 및 글리콜리드의 기능화가 이루어진다.
- <61> 물론, 선호되는 폴리머는 단백질, 다당류, 락톤, 락티드 및 글리콜리드의 폴리머, 지방족 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리에스테르아미드이며 이들은 소수성, 변성, 브랜치형, 가교결합, 공중합, 기능성, 표면변성될 수 있다. 이들 폴리머의 양은 10 내지 90중량%이다.
- <62> (C) 혼합물의 성분은 가소화시키는 물 이외의 모노머 또는 폴리머형 가소제, 착색제 및 윤활제와 같은 첨가제. 첨가제의 양은 최종 조성물의 0.1 내지 30중량%이다. 폴리비닐알콜, 폴리락톤, 폴리락티드와 같은 비다당류 성분과 셀룰로오스에 대한 가소제가 본 발명의 범위내에 포함된다. 이러한 가소제는 디에틸 프탈레이트, 디메틸 프탈레이트, 및 디옥틸프탈레이트와 같은 프탈산 유도체, 트리에틸 포스페이트, 트리부틸 포스페이트 및 트리옥틸 포스페이트와 같은 인산 유도체, 글리세롤, 글리세롤 에스테르 및 술폰산 유도체를 포함한다.
- <63> (D) 폴리에스테르 100당 0.1내지 2의 양으로 폴리에스테르를 가교결합 시키며 용융강도를 증가시키는 퍼옥사이드,
- <64> (E) 조성물에 대해 최대 40중량%의 양으로 플라스틱에 사용되는 충전재 및 보강제,
- <65> 폴리카프로락톤 폴리머의 분자량은 25℃에서 테트라히드로퓨란 용매에 든 폴리스티렌 표준에 대해서 Size Exclusion Chromatography (SEC)에 의해 굴절 계수 탐지기를 사용하여 획득된다.

### 도면의 간단한 설명

- <66> 도 1 은 압출기(13)를 포함하는 반응성 압출 장치를 개략적으로 보여준다.
- <67> 도 2 및 도 3 은 스크루 요소(20)와 반축 블록(22)의 사시도를 각각 보여준다.
- <68> 도 4 는 스크루 요소(20)에 의해 제공될 수 있는 다양한 스크루(13A)위치의 정면도이다.
- <69> 도 5 및 도 6 은 선호되는 스크루(13A)구성을 개략적으로 보여준다.
- <70> 도 7 은 모노머로부터 물을 제거하기 위한 시스템(10)의 정면도이다.
- <71> \* 부호설명
- |                      |                |
|----------------------|----------------|
| <72> 10 ...모노머 건조시스템 | 11 ... 질소 입구   |
| <73> 12 ... 질소 출구    | 13 ... 축축한 모노머 |
| <74> 14 ... 탱크       | 15 ... 라인      |
| <75> 16 ... 연동펌프     | 17 ... 칼럼      |
| <76> 18 ... 칼럼       | 19 ... 분자체     |
| <77> 20 ... 입력 밸브    | 21 ... 입력 밸브   |
| <78> 22 ... T-파이프    | 23 ... 출력 밸브   |
| <79> 24 ... 출력 밸브    | 25 ... T-파이프   |
| <80> 26 ... 라인       | 27 ... 건조된 모노머 |
| <81> 28 ... 탱크       | 29 ... 재순환 라인  |
| <82> 30 ... 밸브       | 31 ... 밸브      |
| <83> 32 ... 라인       | 33 ... 라인      |

## 실시예

- <84> 실시예 1: 알루미늄 트리-S- 부록사이드(알루미늄 알콕사이드)를 사용하여  $\epsilon$ -카프로락톤 모노머의 중합을 위한 반응성 압출공정.
- <85> 반응성 압출을 통한 배위 결합 메카니즘에 의해 알루미늄 트리-sec 부록사이드(알루미늄 알콕사이드)를 사용하여  $\epsilon$ -카프로락톤 모노머가 중합된다.  $\epsilon$ -카프로락톤 모노머는 도 1 에 도시된 압출기(13)에 도입되기 이전에 3용스트롬의 분자체에서 건조된다. 무수 톨루엔에 든 알루미늄 트리-sec 부록사이드 1.0M용액이 준비된다. Werner Pfleiderer(Ramsey, N. J., USA) 트윈 스크루 압출기 ZSK-30(도 5의 스크루(13A) 구성을 갖는)가 중합 공정에 사용되고 배렬의 온도는 180°C로 설정된다. 모노머와 촉매 용액이 연동 펌프를 사용하여 압출기(10)의 공급지대(12)에 별도의 스트림으로 도입된다. 모노머 공급 속도는 15.2 lb/hr이다. 중합 작용제 공급 속도는 0.284mL/분이다. 압출기 스크루 속도는 90rpm이며 평균 체류시간은 3분이상이다. 압출물이 냉각되고 펠렛화된다. 완전한 모노머 전환과 107,000의 수평균 분자량(Mn)을 갖는 고분자량의 폴리머가 획득된다.
- <86> 실시예 2: 알루미늄 트리-sec 부록사이드(알루미늄 알콕사이드)를 사용하여 낮은 산가의  $\epsilon$ -카프로락톤 모노머의 중합을 위한 반응성 압출공정.
- <87> 알루미늄 트리-sec 부록사이드(알루미늄 알콕사이드)를 사용하여 0.08mg KOH/g의 산가를 갖는  $\epsilon$ -카프로락톤 모노머가 중합된다. 모노머 건조 및 압출조건은 실시예 1 과 동일하다. 압출기 스크루 속도는 150rpm이고 평균 체류 시간은 1분 미만이다. 모노머가 완전 전환되며 수평균 분자량(Mn)이 133,000인 고분자량의 폴리머가 수득된다.
- <88> 실시예 1과 실시예 2의 비교는 더 짧은 체류시간에 고분자량의 폴리머로의 모노머의 완전 전환을 달성하는데 낮은 산가를 갖는  $\epsilon$ -카프로락톤 모노머를 사용한 장점을 보여준다.
- <89> 실시예 3: 전분의 존재하에서 알루미늄 트리-sec 부록사이드(알루미늄 알콕사이드)를 사용하여  $\epsilon$ -카프로락톤의 중합을 위한 반응성 압출.
- <90> 실시예 1 과 유사한 공정에 의해서 수산기를 갖는 다른 성분의 존재하에서  $\epsilon$ -카프로락톤의 중합반응이 수행되었다. 제 2 성분은 반응혼합물에 포함된다. 압출기(13)에 도입되기 이전에  $\epsilon$ -카프로락톤 모노머는 3 용스트롬 분자체에 의해 건조되었다. 전분이 제 2 성분으로 사용되어 24시간동안 120°C에서 진공 또는 대류 오븐에서 건조된다. 무수 톨루엔에 든 알루미늄 트리-sec 부록사이드의 1.26M 용액이 준비된다. Werner Pfleiderer(Ramsey, N.J., USA)트윈 스크루 압출기 ZSK-30(도 5의 스크루(13A)구성을 갖는)가 중합공정에 사용되었고 배렬의 온도를 110°C로 설정하였다. 모노머 용액은 슬러리로서 전분 성분과 사전혼합되는데, 전분의 양은 용액내 모노머와 전분 총량의 5중량%이다. 전분 및 촉매와 사전 혼합된 모노머 용액이 연동펌프(14)를 사용하여 압출기(10)의 공급지대에 도입된다. 모노머 공급속도는 20 lb/h이고 중합작용제 공급속도는 2mL/분이다. 압출기 스크루(13A)속도는 90rpm이다. 압출물이 냉각된후 펠렛화된다. 모노머가 완전전환되며 25,000이상의 수평균 분자량을 갖는 고분자량의 폴리머가 수득되었다.
- <91> 실시예 4: 스크루 구성이  $\epsilon$ -카프로락톤의 중합에 미치는 효과
- <92> 실시예 1의 방식으로 Werner Pfleiderer(Ramsey, N.J.)트윈 스크루(13A) 압출기(10). ZSK-30(도 5의 스크루(13A)구성을 갖는)가  $\epsilon$ -카프로락톤의 벌크중합에 사용되었다. 사용된 압출기 스크루 구성은 도 5 에 도시된다. 톨루엔에 든 알루미늄 트리-sec 부록사이드 1.0M용액이 촉매로 사용되었다. 모노머 유속을 38.16파운드/시간으로 하고 촉매유속은 0.0226mL/초(1,356mL/분)으로 하여서 약 400,000의 이론적 분자량을 갖는 폴리머를 수득한다. 압출조건은 실시예 1 과 유사하다.
- <93> 실시예 5: 스크루 구성이  $\epsilon$ -카프로락톤의 중합에 미치는 효과
- <94> 실시예 3의 방식으로 전분기질의 존재하에서 Werner Pfleiderer(Ramsey, N.J)트윈 스크루(13A) 압출기(10) ZSK-30가  $\epsilon$ -카프로락톤의 벌크중합에 사용되었다. 사용된 압출기 스크루 구성은 도 6 에 도시된다. 톨루엔에 든 알루미늄 트리-SEC 부록사이드 1.26M용액이 촉매로 사용되었다. 촉매대 모노머의 비율을 조절하여 약 60,000의 이론적 분자량을 갖는 폴리머를 수득한다. 압출조건은 실시예 3과 유사하다.
- <95> 실시예 6: 반응성 압출 중합된 폴리락톤을 사용하는 생분해성 블렌드 조성물
- <96> 전분과의 혼합물로 실시예 1의 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤)를 사용하여 생분해성 블렌드 조성물이 준비된다. 90중량부의 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤)폴리머가 30중량부의 가소화된 전분성분과 혼합되고 Werner Pfleiderer(Ramsey, N. J)트윈 스크루 압출기(도 5의 스크루(13A)구성을 갖는)에서 150°C에서 200rpm으로 압출되었다. 압출물이 냉각되고 펠렛화되었다.
- <97> 실시예 7: 평면 다이 필름 압출
- <98> 실시예 1의 조성물이 160°C 및 20rpm의 Killion 싱글 스크루 압출기를 사용하여 필름으로 압출되었다. 22°C로 롤리 유지되어 투명한 필름이 수득되었다.
- <99> 실시예 8: 블로우잉된 필름 압출
- <100> 143°C 및 30rpm의 싱글 스크루 압출기에서 실시예 6의 조성물이 1.0밀리와 1.5밀리 두께의 필름으로 압출되었다. 72° F, 40% 상대습도에서 필름의 특징이 표 1 에 열거된다.

&lt;101&gt;

[표 1]

성 질	단 위	값	
공칭두께	밀리	1.0	
항복 인장응력	psi	MD	2404
		CMD	2098
파괴 신장률	%	MD	257
		CMD	75
인열	그램	MD	81.5
		CMD	208.9
다트 강하	그램	136.5	

&lt;103&gt;

실시예 9: 선형 폴리카프로락톤을 사용하는 생분해성 블렌드 조성물

&lt;104&gt;

전분과 혼합물로 Union Carbide(Beund Brook, N.J)로부터 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤) TONE 787을 사용하여 생분해성 블렌드 조성물이 제조된다. 70중량부의 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤)폴리머 TONE 787이 30중량부의 가소화된 전분성분과 혼합되고 Werner Pfleiderer(Ramsey, N.J)트윈 스크루 압출기(도 5에 도시된 스크루(13A)구성을 갖는)에서 150°C, 200rpm으로 압출되었다. 압출물이 냉각되고 펠렛화되었다. 조성물이 싱글 스크루 압출기에서 30rpm, 143°C에서 1.0밀리와 0.5밀리 두께의 필름으로 블로우잉된다. 72° F 및 40% 상대습도에서 필름의 성질이 표 2 에 열거된다.

&lt;105&gt;

[표 2]

성 질	단 위	값	
공칭두께	밀리	1.0	
항복 인장응력	psi	MD	1394
		CMD	1309
파괴 신장률	%	MD	629
		CMD	460
인열	그램	MD	56.5
		CMD	86.3
다트 강하	그램	118.5	

&lt;107&gt;

실시예 10: 브랜치형 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤)브랜치형 폴리에스테르 중간체의 압출된 필름을 형성하는 직접 압출 공정이 기술된다. 실시예 2 에 기술된 것과 유사한 압출기 및 공정이 사용된다. 생성물이 기어펌프나 하류에 부착된 싱글 스크루 압출기로 이송되어서 양호한 필름 압출(블로우잉 또는 평평한 다이)을 위한 충분한 압력과 용융물 안정성을 확보한다. 적당한 하류 설비가 버블(블로우잉된 필름의 경우) 또는 평평한 웹(평평한 다이의 필름의 경우) 형성에 사용된다. 결과의 생성물은 스트랜드 형성, 냉각, 펠렛화, 건조 및 재가공과 같은 중간 단계가 생략되어서 브랜치형 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤)으로 구성된 신규한 필름이다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

(a) 100ppm 미만의 물을 함유하며 0.5mg KOH/g 미만의 산가를 가지며 4 내지 24개의 탄소원자를 함유하는 고리형 지방족 에스테르 성분과 화학식  $M(OR)_x$ 의 금속 알콕사이드를 포함하는 반응혼합물을 예



스테르 모노머에 대한 용매가 없는 상태에서 압출기에 도입하고(상기 화학식에서  $x$ 는 3 또는 4이며  $M$ 은 Al, Ti 또는 Zr에서 선택되고 R은 수소나  $C_1-C_6$  알킬이다).

(b) 80 내지 240℃의 온도에서  $M$ 에 3 또는 4개의 브랜치를 가지며 수평균 분자량이 100,000이상인 측쇄형 지방족 폴리에스테르를 형성해서 유지시키는 기간동안 반응혼합물을 압출하고,

(c) 기타 폴리머, 첨가제, 충전재 또는 가소제에서 선택된 추가 성분을 혼합하는 단계를 포함하는 25℃ 테트라히드로퓨란 용매에든 폴리스티렌 표준에 대해서 크기 분류 크로마토그래피에 의해 측정시 100,000이상의 수평균 분자량( $M_n$ )을 가지며  $M$ 에 3 또는 4개의 브랜치가 결합된 측쇄형 지방족 폴리에스테르 폴리머를 포함한 조성물 제조방법.

## 청구항 2

제 1 항에 있어서, 고리형 지방족 에스테르 성분이 4 내지 24개의 탄소원자를 함유한 고리형 지방족 에스테르 모노머, 지방족 에스테르 올리고머 및 이의 혼합물에서 선택됨을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 3

제 1 항 또는 2 항에 있어서, 고리형 지방족 에스테르 성분이 락톤임을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 4

제 3 항에 있어서, 고리형 지방족 에스테르 성분이  $\epsilon$ -카프로락톤 모노머임을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 5

제 1 항에 있어서, 금속 알콕사이드가 알루미늄 트리-sec 부톡사이드임을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 6

제 1 항에 있어서, 혼합되는 성분이 다당류임을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 7

제 6 항에 있어서, 다당류가 과립형 전분, 가소화된 전분 및 구조해제된 전분 및 이의 혼합물에서 선택된 형태로 화학적 변성된 전분에서 선택됨을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 8

제 6 항에 있어서, 다당류가 금속알킬 및 금속 알콕사이드에서 선택된 금속화합물을 50℃ 이상의 온도에서 전분과 반응시켜 제조된 활성화된 전분임을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 9

제 6 항에 있어서, 다당류가 금속알킬을 50℃ 이상의 온도에서 전분과 반응시켜 제조된 활성화된 전분임을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 10

제 6 항에 있어서, 다당류가 금속알콕사이드를 50℃ 이상의 온도에서 전분과 반응시켜 제조된 활성화된 전분임을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 11

(a) 100ppm미만의 물을 함유하며 0.5mg KOH/g 미만의 산가를 가지며, 4 내지 24 개의 탄소원자를 함유하는 지방족 에스테르 모노머와 같은 지방족 에스테르 성분, 수산기 또는 아미노기 함유 제 2 성분 및 화학식  $Al(OR)_3$ 의 금속 알콕사이드(R은 수소나  $C_1-C_6$ 알킬이다)를 포함한 반응 혼합물을 에스테르 모노머에 대한 용매가 없는 상태로 압출기에 도입하고;

(b) 80 내재 240℃의 온도에서 반응 혼합물을 압출시키는 단계를 포함하는 A에 3개의 브랜치가 붙고 수평균 분자량( $M_n$ )이 100,000이상인 측쇄형 지방족 폴리에스테르를 포함하는 조성물 제조방법.

## 청구항 12

제 11 항에 있어서, 고리형 지방족 에스테르 성분이 4 내지 24 개의 탄소원자를 함유한 고리형 지방족 에스테르 모노머, 지방족 에스테르 올리고머 및 이의 혼합물에서 선택됨을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 13

제 15 항 또는 16 항에 있어서, 지방족 에스테르 성분이 락톤임을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 14

제 13 항에 있어서, 지방족 에스테르 성분이  $\epsilon$ -카프로락톤 모노머임을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 15

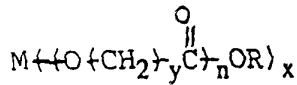
제 11 항에 있어서, 금속 알콕사이드가 알루미늄 트리-sec 부톡사이드임을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 16

4 내지 24개의 탄소원자 함유 고리형 지방족 에스테르와 화학식  $M(OR)_x$ 의 금속알콕사이드( $x$ 는 3 또는 4,  $M$ 은 Al, Ti 또는 Zr에서 선택되고,  $R$ 은 수소나  $C_1-C_5$  알킬기이다)의 반응생성물로서 금속( $M$ )에 3 또는 4개의 브랜치가 결합된 무수 지방족 폴리에스테르 폴리머.

#### 청구항 17

제 16 항에 있어서, 다음 구조식을 가짐을 특징으로 하는 무수 지방족 폴리에스테르 폴리머.



$M$ 은 Al, Ti 또는 Zr에서 선택되고;  $y$ 는 3 내지 23이고;  $x$ 는  $M$ 에 부착되는 팔의 갯수를 나타내는 1 내지 4의 정수이며;  $n$ 은 중합도로서 1 내지 2000이며 각 팔( $x$ )에 대해서 상이할 수 있으며,  $R$ 은 수소 또는 1 내지 6개의 탄소원자를 함유한 알킬 또는 치환된 알킬이다.

#### 청구항 18

제 17 항에 있어서,  $M$ 은 알루미늄이고  $y$ 는 5이고  $x$ 는 3이고  $n$ 은 중합도로서 1 내지 2000이며 각 팔( $x$ )에 대해서 상이할 수 있고  $R$ 은 수소 또는 1 내지 6개의 탄소원자를 함유한 알킬 또는 치환 알킬임을 특징으로 하는 폴리에스테르 폴리머.

#### 청구항 19

제 17 항 또는 18 항에 있어서,  $R$ 은 수산기 또는 아미노기를 갖는 제 2 성분이며 제 2 성분은 다당류나 수산기 또는 아미노기를 갖는 다른 폴리머에서 선택됨을 특징으로 하는 폴리에스테르 폴리머.

#### 요약

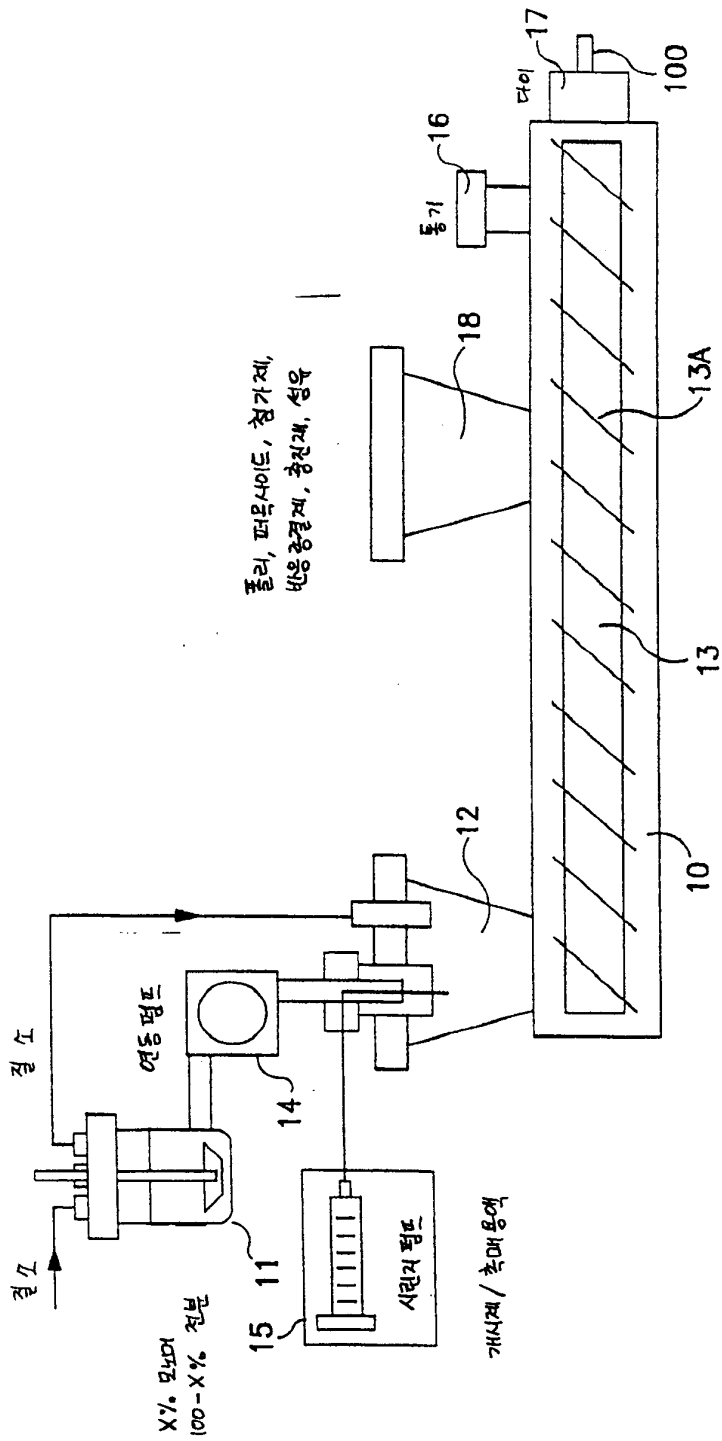
본 발명은 적당한 에스테르 모노머, 특히  $\epsilon$ -카프로락톤으로부터 지방족 폴리에스테르를 유도하는 벌크 압출 중합 공정에 관계한다. 10ppm 미만의 물을 함유하고 0.5mg KOH/g 미만, 특히 0.2mg KOH/g 미만의 산가를 가지는 신규한 반응 성분은 2분 미만의 체류시간에 압출기에서 모노머의 벌크 중합을 가능하게 한다. 다양한 촉매 및 개시제, 가공조건, 및 스크루 구성으로 100,000 이상의 수평균 분자량( $M_n$ )은 같은 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤)폴리머를 제조할 수 있다. 전분에 그래프팅된 신규한 폴리( $\epsilon$ -카프로락톤)중간체는 직쇄형 폴리 카프로락톤에 비해서 상이한 가공 및 사용 특성을 갖는다.

#### 대표도

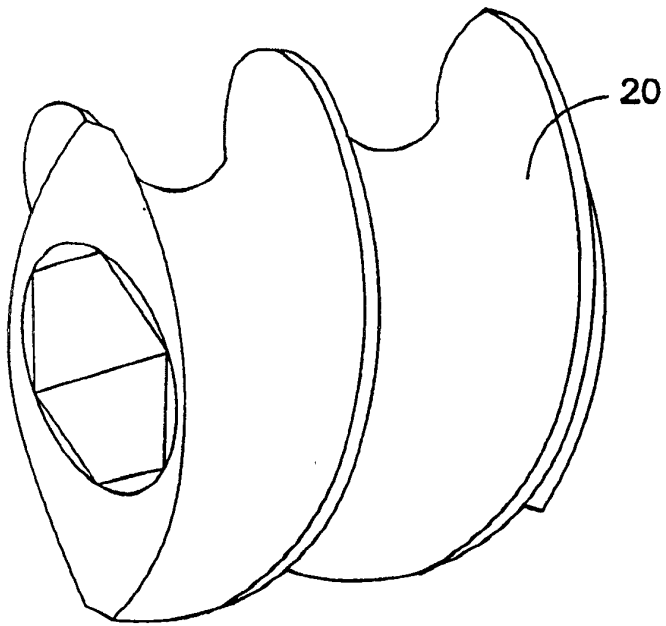
#### 도1

#### 도면

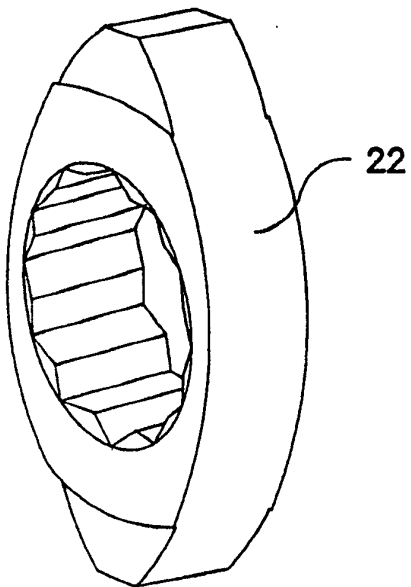
도면1



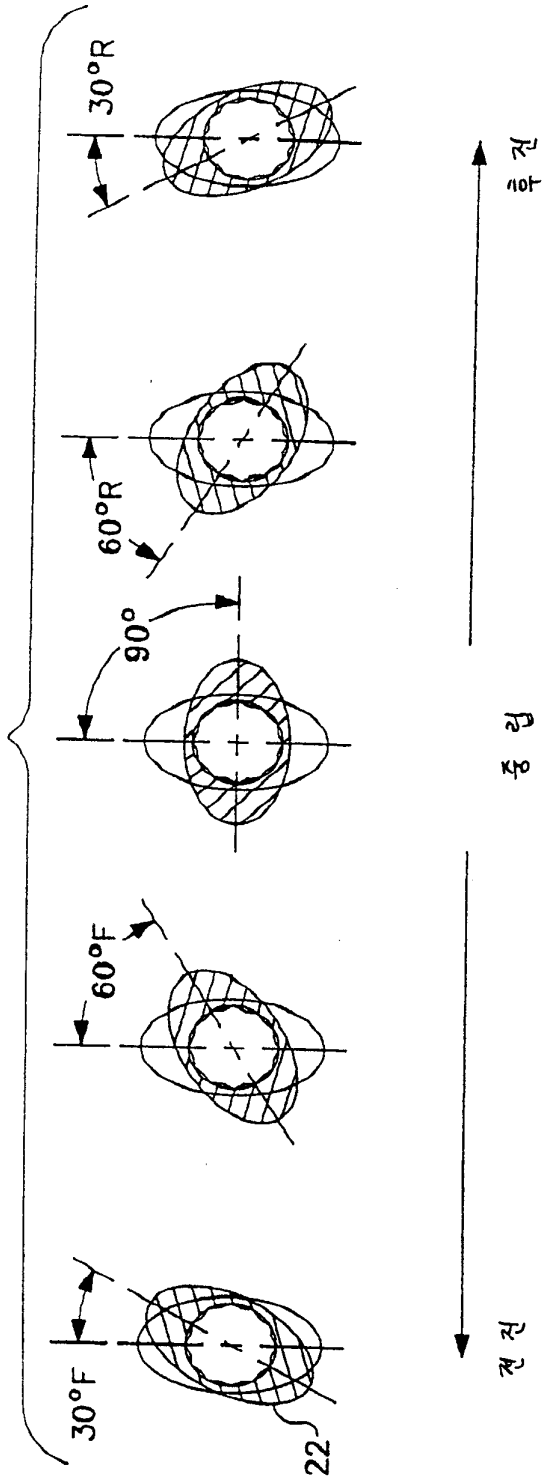
도면2



도면3

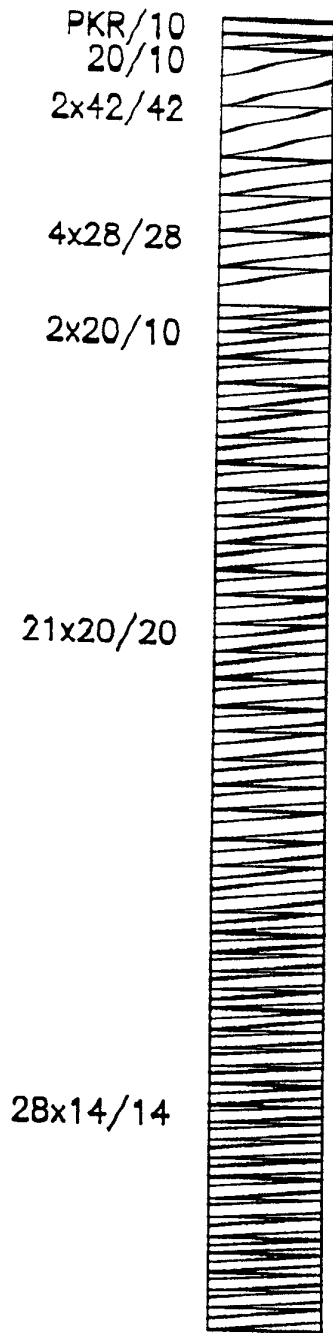


도면4





## 도면5



## 도면6

